

## A PROCESS FOR IMPROVING THE HYDROPHILIC PROPERTIES ON POLYMER SURFACES

**Patent number:** JP3503655T  
**Publication date:** 1991-08-15  
**Inventor:**  
**Applicant:**  
**Classification:**  
- International: C08J7/16; B29C71/02; C08F8/00; C08J7/12; C08J7/18; B29C71/02; C08F8/00; C08J7/00; (IPC1-7): B29C71/02; C08F8/00; C08J7/16; C08J7/18  
- european: C08J7/12  
**Application number:** JP19890504238 19890410  
**Priority number(s):** SE19880001347 19880412

**Also published as:**

WO8909795 (A1)  
EP0414716 (A1)  
EP0414716 (A0)  
EP0414716 (B1)  
SE8801347 (L)

[more >>](#)[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP3503655T

Abstract of correspondent: **WO8909795**

Polymer material is surface modified with the intention of increasing the hydrophilicity of the polymer surface, by producing carboxyl groups, carbonyl groups and hydroxyl groups on the polymer surface in a first stage, by oxidizing with, e.g., oxidizing acid solutions or in some other manner, and by reacting the groups on the polymer surface in a second step with heterocyclic compounds having three or four ring atoms or with isocyanate compounds or carbodiimide compounds.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公表特許公報 (A)

平3-503655

⑬ 公表 平成3年(1991)8月15日

⑪ Int. Cl. *	識別記号	庁内整理番号	審査請求 未請求 子備審査請求 有	部門(区分) 3 (3)
C 08 J 7/18		8720-4F		
B 29 C 71/02		8115-4F		
C 08 F 8/00	M F W A	8016-4J		
C 08 J 7/16	M F Z B	8016-4J		
		8720-4F		(全 9 頁)

⑭ 発明の名称 ポリマー表面上の親水性性質を改良するための方法

⑮ 特 願 平1-504238

⑯ 翻訳文提出日 平2(1990)10月8日

⑰ 出 願 平1(1989)4月10日

⑭ 国際出願 PCT/SE89/00187

⑮ 国際公開番号 WO89/09795

⑯ 国際公開日 平1(1989)10月19日

⑭ 优先権主張 ⑮ 1988年4月12日 ⑯ スウェーデン(SE) ⑭ 8801347-9

⑭ 発明者 スバライ, パウル スウェーデン国, エス-16360 スポーンガ, ネールスタ ハグバ

ーク 8

⑭ 出願人 ベーベー ポリメル アクティ スウェーデン国, エス-16355 スポーンガ, ポツクス 101  
エボラーグ

⑭ 代理人 弁理士 青木 朗 外3名

⑭ 指定国 A T(広域特許), A U, B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), D K, F I, F R(広域特許), G B  
(広域特許), I T(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域特許), N O, S E(広域特許), U S請求の範囲

1. ポリオレフィン、ポリスチレン、フルオロプラスチック、ポリエステル、ポリアセタール及びポリアクリレートを含んで成るポリマー材料上のポリマー表面の表面エネルギー及び親水性を高めるための方法であって、第1段階において、たとえばそれらのポリマー表面上に官能基、たとえばカルボキシル、ヒドロキシル及びカルボニル基を生成するために、酸化性酸溶液による溶蝕、コロナ処理、プラズマ処理及び火炎処理のような既知の方法の助けにより前記ポリマー材料を酸化処理工程にゆだね(ここで前記第1段階はまた、前記官能基がポリマー鎖中にすでに見出されるであろうように、ポリマーの製造の間、重合条件の選択を含む)、そして第2段階において、前記得られたポリマー表面と有機化合物とを液体接触せしめる(前記有機化合物は3又は4個の環原子を有する複素環式化合物、たとえばオキシラン、チラン、アジリジン、アセチジノン、オキセタン、カルボジイミド及びイソシアネートから選択される)ことを特徴とする方法。

2. 前記第1段階において酸化性酸溶液によりポリオレフィン材料を溶蝕することを特徴とする請求の範囲第1項記載の方法。

3. 前記第2段階において、いくつかのアジリジン環を含む複素環式化合物によりポリマー材料を処理することを特徴とする請求の範囲第1項記載の方法。

4. 多官能基アジリジン化合物により処理されたポリオレ

フィン材料を、アジリジン環を開環することによってその環と反応する求核基を含む化合物、たとえばアルコール、水、アミン、カルボン酸及びヒドロキシカルボン酸により後処理することを特徴とする請求の範囲第3項記載の方法。

5. 前記第2段階において、カルボジイミドによりポリマー材料を処理することを特徴とする請求の範囲第1項記載の方法。

6. 前記第2段階において、イソシアネート化合物によりポリマー材料を処理することを特徴とする請求の範囲第1項記載の方法。

7. 前記第2段階において、ジイソシアネート化合物によりポリマー材料を処理することを特徴とする請求の範囲第6項記載の方法。

8. 前記ジイソシアネート化合物により処理されたポリマー材料を、求核基を含む化合物、たとえばイソシアネート残基と反応するアルコール、水、アミン、カルボン酸及びヒドロキシカルボン酸により後処理することを特徴とする請求の範囲第7項記載の方法。

## 明細書

### ポリマー表面上の親水性性質を改良するための方法

本発明は、ポリマー材料の表面を変性するための方法に関する。より詳しくは、その方法は、ポリマー表面の表面エネルギーを高め、そしてそれにより親水性ポリマー材料を親水性にすることを意図する。

親水性ポリマー材料を含んで成る合成樹脂表面及び繊維表面の表面エネルギー及び親水性の上昇は、接着、付着、ペイント、乾燥、金属化及びプリントに関する、そのような材料の性質の改良においてひじょうに有意な要因である。

これらの性質の改良は、実際の用途においてポリマー材料の拡張した利用を満たすことにおいて明白である。これまで、親水性ポリマーの親水性は、次の方法により高められて来た：

1. 強い酸化溶液の助けによる酸化。
2. 物理-化学方法、たとえばコロナ、炎及びプラズマ処理の助けによる酸化。
3. 親水性モノマーとのグラフト化。

既知の化学的酸化方法は、強い無機酸の酸化クロム、過マングン酸塩及び過塩素酸塩の溶液の使用を含む。これらの化学的方法は、ポリマー表面の表面エネルギーの測定として使用される接觸角度のひじょうに限界的な低下をもたらした。さらに、これらの方法を適用する場合、接觸角度上の再生可能な結果を得ることが困難である。ほとんどのポリマー

### 特表平3-503655(2)

は、低い表面エネルギー（ポリテトラフルオロエチレンの場合、 $19.1 \text{mJ m}^{-2}$ ；ポリエチレンの場合、 $30 \sim 33 \text{mJ m}^{-2}$ ；及びポリエチレンテレフタレートの場合、 $47 \text{mJ m}^{-2}$ ）を有し、これは、それらが $80 \sim 95^\circ$ の程度で、空気/水の界面で高い接觸角度を示し、そして従って水により容易に湿润され得ないことを意味する。

これまで公開された処理方法に関する追加の欠点は、それらの処理が不安定であり、そしてその接觸角度がそのような処理された材料の貯蔵又は使用の間、その元の値に戻ることである。従って、処理効果が時間と共に消滅し、そして従つて、実際有効に使用され得ない。

ポリマー表面の酸化処理によりそれらのポリマー表面の親水性の改良は、主に、ポリマー表面上の活性基、主にカルボキシル、ヒドロキシル及びカルボニル基の存在によるものである。上記ポイント2で引用された物理-化学方法は、一般的に、ポリマー表面上での類似する基の形成をもたらし、そしてこれらの方法の制限された成功は、同じ理由、すなわち表面エネルギーの不十分な上昇及び時間に関する良好でない安定性による。

上記ポイント3で言及されたグラフト方法は、一般的に安定した親水性をもたらすけれども、必要とされる複雑な工程の装置及び必要とされる相当のモノマー及び触媒のために費用がかかる多くの数の既知方法を含む。グラフト共重合に関する追加の欠点は、同時に形成するホモポリマーの除去の困難性及びそのために必要とされるひじょうに長い抽出時間による。

同にある。

本発明の目的は、ポリマー表面の表面エネルギー及び親水性を高め、永久的な親水性をもたらし、そして短い処理回数及び低い化学物質の消費により、産業上の適用のために適切である方法を提供することである。

従つて、本発明は、第1段階において、ポリマー材料、たとえばポリオレフィン、ポリスチレン、フルオロプラスチック、ポリエステル、ポリアセタール及びポリアクリレートを、たとえばそれらのポリマー表面上に官能基、たとえばカルボキシル、ヒドロキシル及びカルボニル基を生成するために、酸化性酸溶液による溶蝕、コロナ処理、プラズマ処理及びフラッシング処理から選択された既知の方法の助けにより酸化にゆだね（ここで前記第1段階はまた、前記官能基がポリマー鎖中に導入されるようにポリマー材料の製造における重合条件の選択を含む）、そして第2段階において、前記得られたポリマー表面を、3又は4個の環原子を有する複素環式化合物、たとえばオキシラン、チラン、アシリジン、アゼチジノン、オキセタン、カルボジイミド及びイソシアネートを含む有機化合物との液体接觸せしめることを特徴とする方法にある。

本発明の方法の進歩の背後に存在する進歩的な研究の基本概念は、立体点の観点から、既知の酸化及び溶蝕方法により得られた容易に移動する官能基がポリマーのかたまり内で、内部の方に適切に回転し、それにより親水性の既く低下を説明することである。従つて、この進歩的な研究の次の段階は、

低い立体的な移動性の新規の多くの基にこれらの官能基を結合せしめる適切な試薬を見出すことである。試薬の選択は、ポリマー表面が親水性化される程度の上昇及び調節の可能性をさらに開放する。

本発明の方法のために選択された試薬は、高い反応性である必要条件を満たし、そしてそれにより短い反応時間を有し、そして酸化処理方法により得られた非反応基に比べて、高い親水性の立体的に安定した基を供給する。

第1段階に従つてのポリマー表面の化学的酸化は、既知の環状溶蝕溶液、たとえば水又は硫酸における三酸化クロム又は二クロム酸塩溶液、リン酸及び水性硫酸に溶解された三酸化クロム溶液、硫酸における過マングン酸溶液、ペルオキソジスルフェート水溶液、過塩素酸におけるクロレート溶液により、又はまず始めに硫酸中、三酸化クロム溶液により溶蝕し、続いて濃硝酸により溶蝕することによってもたらされ得る。その溶蝕を完結するのにかかる時間は5秒～30分の間であり、そしてその温度は室温～100°Cの温度である。

使用される溶蝕方法の選択は、処理されるべくポリマーにいく分関係する。オレフィン系プラスチックは比較的不活性であり、そして好ましくは硫酸中、ジクロマート溶液により処理される。他方、ポリスチレンは強い酸化性酸溶液中で分解しやすく、そして結果的に、速度な酸化工程が使用されるべきである。適切なポリスチレン酸化方法は、ポリスチレンがUV-光の存在下で過酸化水素により処理される方法である。フルオロプラスチックは、化学的に低い反応性であり、

特表平3-503655 (3)

そして従って、ひじょうに強い溶融条件、たとえば液体アンモニア中、アルカリ金属の溶液による処理を要するプラスチックである。

ポリエスチル及びポリアクリレートもまた、酸化性酸溶液中で分解する傾向がある。しかしながら、段階1に代わる方法がここに提案される。ポリエスチルはポリオール及びジカルボン酸の共縮合により生成されるので、共縮合の間、反応性成分の調節された理論的な不均衡により過剰のカルボキシル基及び/又はヒドロキシル基を得ることが可能である。

ポリアクリレートを製造する場合、カルボキシル基及び/又はヒドロキシル基が、ヒドロキシル基及び/又はカルボキシル基を含むモノマーを重合過程に添加することによって最終ポリマーに形成され得る。換言すれば、段階1は、実際の重合過程の間に行なわれる。

プラズマ、コロナ又はフラッシュ処理を用いての段階1での酸化処理は、本発明により包含されるすべてのタイプのポリマー上にもたらされ得る。プラスマー溶融の場合、材料は、反応性物質、たとえば原子、分子、イオン及び電子の混合物を、準安定及び/又は励起状態で含んで成るプラズマに暴露される。これらの反応性物質の混合比は、全体の均衡が正及び負に荷電された粒子間に普及するような比である。

コロナ又はフラッシュ処理のための装置は市販されており、そしてこれらの方法は、本発明において十分に確立された技法であると思われる。

段階2においては、段階1に従って処理されたポリマーが、

次のグループA及びBに属する化合物を含む溶液に接触せしめられ、ここで前記グループAは3又は4個の環状原子を有する複素環式化合物、たとえばオキシラン、チラン、アジリジン、アゼチジノン及びオキセタンを包含し、そしてグループBはカルボジイミド及びイソシアネートを包含する。より特定には、それらのグループは次の成分を包含する。

A I : オキシラン、 $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{R}_1$  (式中、 $\text{R}_1$ は $-\text{CH}_2\text{BaI}$  ( $\text{BaI}$ は $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 又は $\text{I}$ である)又は $\text{CH}_2\text{OH}$ であり)。

A II : 式  $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{S}$  のチラン。

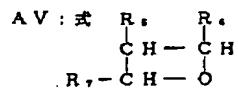
A III : 式  $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{R}'$  (式中、 $\text{R}'$ は水素又は1~10個の炭素原子を有するアルキル基であり、そして $\text{R}'$ は1~10個の炭素原子を有するアルキル基又は1又は2個の追加のアジリジン基、メラミン基(該メラミン環中の炭素原子に結合される1、2又は3個の水素原子が1又は複数のアジリジン基により置換されている)又は $\text{P}=\text{O}$ 基により置換される1~10個炭素原子を有するアルキル基である)の1~3個の炭素原子を有する

個の炭素原子を有するアルキル基であり、そして $\text{R}'$ は1~10個の炭素原子を有するアルキル基又は1又は2個の追加のアジリジン基、メラミン基(該メラミン環中の炭素原子に結合される1、2又は3個の水素原子が1又は複数のアジリジン基により置換されている)又は $\text{P}=\text{O}$ 基により置換される1~10個炭素原子を有するアルキル基である)の1~3個の炭素原子を有する

A IV : 式  $\begin{array}{c} \text{R}_2 \quad \text{R}_3 \\ | \quad | \\ \text{C} \text{H} \text{---} \text{C} \text{H} \\ | \quad | \\ \text{O}=\text{C} \text{---} \text{N} \text{H} \end{array}$

(式中、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ は水素原子、1~3個の炭素原子を有する

するアルキル基又はヒドロキシル基を含む)のアゼチジノン、



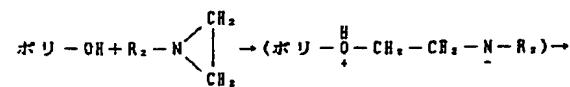
(式中、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 及び $\text{R}_6$ は水素、アルキル基又はヒドロキシル基を含む)のオキセタン。

B I : 式  $\text{R}_7-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  (式中、 $\text{R}_7$ は1~10個の炭素原子を有するアルキル基である)のイソシアネート、及びトルエンジイソシアネート、アルキレンジフェニルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート及びアルキレンジシクロヘキシルジイソシアネート、B II : 式  $\text{R}_8-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}_9$  (式中、 $\text{R}_8$ 及び $\text{R}_9$ は、それぞれ1~10個の炭素原子を有するアルキル基又はハログン又はヒドロキシルにより置換され得るフェニル基である)のカルボジイミド。

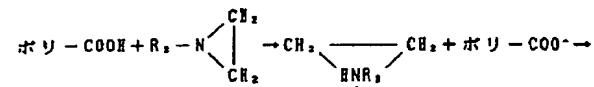
段階2の反応は、中性有機溶媒、たとえばケトン及びエーテル中で行なわれる。処理時間は、一般的に短かく、そして30秒~30分、好ましくは30秒~3分である。

温度は、室温~100°C、好ましくは室温~80°Cの間である。

ポリマーとグループAの化合物との間の段階2での反応は、複素環式環の開環を通して起こる。そのような反応の例は次の通りである:

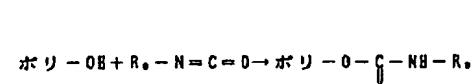
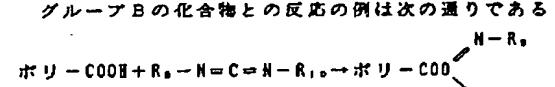


ポリ-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-R<sub>2</sub> 反応1

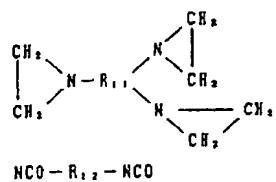


CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>COO-Poly 反応2

HN<sub>2</sub> グループBの化合物との反応の例は次の通りである:



本発明の好ましい態様に上れば、段階1で得られたポリマーは、段階2で多官能化合物、すなわちグループAから選択された多環の複素環式化合物又はたとえばグループBからのジイソシアネートグループと反応せしめられる。次の化合物が例示され得る:



トリアジリジン

ジイソシアネート

これらの場合、ポリマー表面上に残る非反応性官能基は、第3段階でアルコール、ポリオール、モノカルボン酸又はジカルボン酸と室温～100°Cの温度で1～30分間、反応せしめられ得る。そのような未反応基は、多官能化合物が上記段階2において、一官能化合物の代わりにポリマー表面を変性するために使用される場合、ポリマー表面上に存在するであろう。ポリマー表面上の-COOH、-OH及びC=O基の濃度はひじょうに低いので、多官能化合物のたった1つの反応基のみがこれらの基と反応し、それにより追加の反応のために他の反応基を残す。これは、ポリマー表面の種々の親水性度への変性を可能にする。

たとえば-COOH、-OH又はC=Oのような基の存在が、反応性化合物との反応により親水性化するために必要であることを確かめるために、前記ポリマー材料のすべては、段階1に従ってのポリマー表面の処理を伴わないで、段階2に記載される種々の化合物により処理された。

接触角度の測定は、表面エネルギーの変化を示さなかった。本発明はさらに、多くの研究例の助けにより下記に例示される。

与したことを確認るために、上記言及されたフィルムの初めのフィルムを蒸留水中で5分間煮沸し、そして次に乾燥せしめた。次に、その接触角度を測定し、それは67.8±5.3°であった。

溶蝕を伴わないでNeocryl CX-100による処理に続く洗浄されたポリプロピレンフィルム上の接触角度は、98.4±2.4°であることが見出された。

## 例 2

フィルムを、硫酸中、二クロム酸塩溶液（但し、こん回は、硫酸15.7モル中、二クロム酸塩2.8重量%の溶液による）により、20°Cで30秒、1分及び5分間、及び70°Cで5秒、10秒、1分及び5分間処理し、その後そのフィルムを蒸留水によりきれいに洗浄した。次にそのフィルムを50°Cでオープン中において3時間乾燥せしめ、その後、フィルムの水/空気接触角度を測定し、そして次の値を得た：20°Cで83.4±2.9°；84.8±2.9°及び83.5±2.2°及び70°Cで84.8±1.9°；85.3±2.6°；93.1±2.4°及び95.4±1.5°。次に、そのフィルムサンプルを、三官能アジリジン化合物（Neocryl CX-100®）により室温（RT）で30～40秒間さらに処理し、ここで前記化合物は、使用される前、初めに蒸留水により1:1の比に希釈されており、そして次に蒸留水により1分間、メタノールにより30秒間、アセトンにより30秒間及び最後に再び蒸留水により3分間洗浄し、その後、そのフィルムを上記方法で乾燥せしめた。次に、これらの変性された表面の接触角度を測定し、そして次の値を得た：溶蝕されたフィルム、20°Cで71.0

## 例 1

未処理ポリプロピレンフィルム上の接触角度を、アセトンによる洗浄及び乾燥の後、測定し、そしてそれは81～95°であることが見出された。次に、そのフィルムを、硫酸中、二クロム酸塩溶液（15.7モルの硫酸中、二クロム酸塩4.4重量%）により、20°Cで30秒、1分及び5分間、及び70°Cで5秒、10秒、1分及び5分間処理し、その後そのフィルムを蒸留水によりきれいに洗浄した。

次に、その処理されたフィルムの空気/水の界面での接触角度を、そのフィルムを50°Cで3時間オープン中で乾燥せしめた後、測定した。その測定された接触角度は、20°Cで90±2°；90±1.7°及び94.6±2.2°及び70°Cで92.4±3.2°；95.7±2.4°；100.4±4.8及び105.6±3.8°の値を有した。

次に、クロム酸溶液により、20°Cで1分及び5分間及び70°Cで5秒、10秒、1分及び5分間、溶蝕されたフィルムサンプルを、三官能アジリジン化合物（Neocryl CX-100®）により室温（RT）で30～40秒間さらに処理し、ここで前記化合物は、使用される前、初めに蒸留水により1:1の比に希釈されており、そして次に蒸留水により1分間、メタノールにより30秒間、アセトンにより30秒間及び最後に再び蒸留水により3分間洗浄し、その後、そのフィルムを上記方法で乾燥せしめた。次に、これらの変性された表面の接触角度を測定し、そして次の値を得た：溶蝕されたフィルム、20°Cで84.9±1.5°；77±2.2°及び71.9±2.7°；70°Cで70±1.9°；88±1.9°；70.8±1.1°及び78.7±1.8°。その処理が永久的な効果を付

±1.7°；77.2±1.7°及び78.9±1.4°；70°Cで70.5±1.5°；72.3±1.0°及び75±0.7°。弱い二クロム酸塩溶液による溶蝕は、例1の強い溶蝕溶液により処理される場合よりもわずかに低い接触角度をもたらすことが明らかに見出された。

## 例 3

フィルムを、まず初めに硫酸中、二クロム酸塩溶液（但し、こん回は、硫酸15.7モル中、二クロム酸塩4.4重量%の溶液による）により、20°Cで30秒、1分及び5分間処理し、その後そのフィルムを蒸留水によりきれいに洗浄した。これらのフィルムを7%硝酸により50°Cで15分間処理し、そして蒸留水により洗浄した。次にそのフィルムを50°Cでオープン中において乾燥せしめ、その後、フィルムの水/空気接触角度を測定し、そして次の値を得た：83±1.8°；89.3±2.9°及び79.3±3.4°。次に、溶蝕されたフィルムを、三官能アジリジン化合物（Neocryl CX-100®）により室温（RT）で30～40秒間さらに処理し、ここで前記化合物は、使用される前、初めに蒸留水により1:1の比に希釈されており、そして次に蒸留水により1分間、メタノールにより30秒間、アセトンにより30秒間及び最後に再び蒸留水により30分間洗浄し、その後、そのフィルムを上記方法で乾燥せしめた。

次に接触角度を再び測定し、89.8±2.9°；81.1±1.9°及び78.9±2.9°の値を得た。その処理された表面の安定性を調べるために、前記フィルムの初めのものを蒸留水中で5時間煮沸し、そして次に乾燥フィルム上の接触角度を測定した。71.5±3.1°の接触角度を得た。例1及び2と比べて、硝酸

## 特表平3-503655 (5)

による追加の溶蝕は、適切な改良を付与しなかったことがその結果から見出されるであろう。

### 例 4

例に従って20°Cで30分間溶蝕され、そしてNeocryl CX-100により処理されたフィルムを、蒸留水により1分間、メタノールにより1分間及びアセトンにより1分間、室温で後処理し、その後その接触角度を測定し、66.8±2.8°の接触角度を得た。次に、このフィルムを煮沸蒸留水により2時間、さらに処理し、そしてその接触角度を測定し、そして58.8±0.9°であることを見出した。例2に比べて、より長い後処理は低い接触角度をもたらすことが見出されるであろう。

従って、さらに低い接触角度が例2と比べて得られ、これはたぶん、第3段階、すなわち水によりさらに反応せしめられた三官能アルカリジンからの非反応官能基の効果によるものであろう。

### 例 5

例2に従って、20°Cで30秒間、溶蝕され、そしてNeocryl CX-100により処理されたフィルムを、蒸留水により1分間及び酢酸により5分間、室温で及びpH=3で後処理した。80.8±1.5°及び81.2±0.7°の接触角度を得た。酢酸による処理は明らかに何の改良点も付与しなかった。

### 例 6

例2に従って20°Cで30秒間、溶蝕され、そしてNeocryl CX-100により処理されたフィルムを、蒸留水により1分間及び次に乳酸によりそれぞれ1分及び5分間、室温及び55°Cで、

及びpH=3で後処理した。次の結果を得た：

### 1分

室温で75.5±2.4°；55°Cで73.2±2.1°。

### 5分

RTで68.5±1.5°；55°Cで71.7±1.7°。

例5に比べて低い接触角度は、たぶん乳酸分子中のヒドロキシル基の存在によるものである。

### 例 7

例2に従って、20°Cで30秒間溶蝕され、そしてNeocryl CX-100により処理されたフィルムを、蒸留水により1分間、及び次にマロン酸により5分間、それぞれRT及び55°C及びpH=3で後処理した。それぞれ83.9±0.9°及び70.8±2.8°の接触角度を得た。

例5に比べての改良された結果は、たぶんマロン酸は2つのカルボキシル基を有するが、しかし酢酸はたった1つのカルボキシル基のみを有するからである。

### 例 8

例2に従って20°Cで30秒間溶蝕され、そしてNeocryl CX-100により処理されたフィルムを、蒸留水により1分間、及び次に、水酸化ナトリウム溶液によりpH=10で、それぞれRT及び55°Cで後処理した。それぞれ59.8±2.7°及び68.4±0.8°の接触角度を得た。

### 例 9

水はアジリジン環と反応するので、CX-100と無水アセトンとの1:1混合物を用いて、溶蝕されたポリプロピレンフィ

ルムを例2に従って室温で30秒間処理した。次にその溶蝕されたフィルムを、蒸留水により1分間、メタノールにより1分間及びアセトンにより1分間、室温で後処理した。58.4±0.9°の接触角度を得た。

段階2に従ってのアジリジン化合物による処理の間、水の不在が好ましいように思える。

### 例 10

ポリプロピレンフィルムの代わりに、PP-糸をまず、例2に従ってクロム酸により30秒間溶蝕し、そして次に、無水アセトンとCX-100との1:1溶液により室温で30秒間処理し、そして次にメタノールにより1~5分間、後処理した。接触角度法は、糸に対する表面変性効果を証明するのに使用され得ないので、他の方法を用いた。相互に同じ長さの2本の糸サンプル(1本は未処理及び他は前記に従って処理された表面を有する)を、それぞれの水滴に含浸し、そしてその滴を去る最初の水滴のための時間を、その表面処理効果の測定として計る。結果は、同じ条件下で測定される場合、処理された糸に関しては4分、及び処理されていない糸に関しては10.5分であった。この表面変性効果は、また、漏斗の端においてストッパーとして使用される場合、糸を通しての流速を測定することによって確かめられた。処理された糸の場合、その流速は、未処理の糸の流速よりも遅く、このことは糸の潤滑力がその表面の変性により相当に改良されたことを示す。

### 例 11

PP-フィルムを、まず例2に従ってクロム酸溶液により

RTで30秒間溶蝕し、そして次にカルボジイミド化合物(UCARLNU XL-25 SE\*)により室温で30秒間処理した。次に、そのフィルムを、メタノールにより1分間及び最後にアセトンにより1分間後処理した。変性されたフィルムの接触角度は74.4±1°であった。

### 例 12

例11に従って溶蝕され、そしてカルボジイミドにより処理されたPP-フィルムを、蒸留水により1分間及びメタノールにより5分間後処理し、その後、接触角度を測定し、そして72.2±1.8°であることを見出した。UCARLNU XL-25 SEは一官能アルカリジンであるので、接触角度の追加の低下は、その後処理方法を拡張することによって達成されない。永久的な表面変性が達成されたことを調べるために、その変性されたサンプルを、煮沸アセトン中で2時間、煮沸した。その接触角度を測定し、そして71.0±0.9°であることを見出し、すなわち角度は変化しなかった。

### 例 13

PP-フィルムをまず、例2に従ってクロム酸溶液によりRTで30秒間溶蝕し、そして次に、イソシアネート化合物(Estane PBA 2103\*)によりRTで30秒間処理した。次に、その処理されたフィルムを、アセトンによりそれぞれ30秒及び1分間洗浄し、そして接触角度を測定した。得られた値は、80.2±1.3°及び78.2±0.5°であった。

### 例 14

ひじょうに高い結晶性のポリエチレンフィルム(PE)(Lupolen

## 特表平3-503655 (6)

3741 BX<sup>④</sup>)をまず、アセトンによりきれいに洗浄し、そして次に乾燥せしめ、その後その接触角度を測定し、そして $92.3 \pm 1.2^\circ$ であることを見出した。次に、そのきれいに洗浄されたフィルムを、硫酸中、ニクロム酸塩溶液(硫酸15.77モル中、ニクロム酸塩2.8重量%)によりそれぞれ30秒、1分及び5分間処理し、そして次に、蒸留水によりきれいに洗浄した。次に、水/空気の接触角度を、オープン中において50°Cで3時間乾燥せしめた後、その処理されたフィルム上で測定した。測定された接触角度の値は、20°Cで $80.4 \pm 2.0^\circ$  ;  $71.9 \pm 6.2^\circ$ 及び $82.1 \pm 0.9^\circ$ 及び70°Cで $86.7 \pm 1.9^\circ$  ;  $85.4 \pm 3.2^\circ$ 及び $90.8 \pm 1.2^\circ$ であった。次に、その溶蝕されたフィルムを、アセトンにより1:1の比で希釈した後、その三官能価アジリジン化合物(Neoacryl CX-100)により室温で30~40秒間処理し、そして次に、蒸留水により1分、メタノールにより1分、アセトンにより1分及び最後に再び蒸留水により3分間洗浄し、その後そのフィルムを前記に従って乾燥せしめた。これらの変性された表面の接触角度を再び測定し、そして次の値を得た：20°Cで溶蝕されたフィルムの場合、 $57.3 \pm 3.0^\circ$  ;  $63.4 \pm 1.0^\circ$ 及び $61.1 \pm 5.1^\circ$ 及び70°Cで溶蝕されたフィルムの場合、 $69.3 \pm 3.4^\circ$  ;  $74.2 \pm 2.1^\circ$ 及び $59.8 \pm 3.4^\circ$ 。

### 例 15

例14におけるようにしてCX-100により30秒間処理されたPE-サンプルを、メタノールにより1分間後処理した。その接触角度は、 $58.2 \pm 2.7^\circ$ であった。その処理が永久的な効果を付与するかどうかを測定するために、その変性された

サンプルをアセトン中において3時間、煮沸した。接触角度は未変化のまま存続し、すなわち $57.2 \pm 0.7^\circ$ であった。

### 例 16

PE-フィルムを例14に従って、それぞれ30秒及び1分間溶蝕し、そして次にRTでカルボジイミド(UCARLNU XL-25 SE)により30秒間処理し、そして次に蒸留水により1分間、メタノールにより1分間及びアセトンにより1分間、RTにより処理した。次のそのフィルムを乾燥せしめ、そしてその接触角度を測定し、この角度は $67.1 \pm 1.1^\circ$ 及び $70.2 \pm 2.1^\circ$ であった。

### 例 17

OH-基又はCOOH-基が樹脂製造の間、OH/COOH比を調整することによって得られるので、重結合により製造されたポリエステルプラスチックは、前に言及された段階1の方法に従って酸化された表面を必要としない。

ポリエチレンテレフタート(Hytrel<sup>④</sup>)のフィルムサンプルをきれいに洗浄し、そしてその接触角度は $71.2 \pm 2.2^\circ$ であった。次に、そのフィルムをアジリジン化合物(CX-100)によりそれぞれ20°C及び50°Cで30秒間処理し、そして次に、メタノールより1分間、アセトンにより1分間及び最後に再び蒸留水により3分間処理し、そして前記のようにして乾燥せしめた。接触角度を再び測定し、そして $58 \pm 1.7^\circ$ 及び $57.7 \pm 1^\circ$ であった。この試験は、本発明の段階2は、OH-、COOH-及びC=O-基が、既知の共重合技法の助けによりポリマー表面上で生成され得る場合、表面変性コポリマーのた

めに直接適用され得ることを示した。

### 例 18

ポリテトラフルオロエチレン(Aleoflon<sup>④</sup>)をまず、アセトンによりきれいに洗浄し、そして次に乾燥せしめ、その後その接触角度を測定し、そして $120.9 \pm 9.8^\circ$ であることを見出した。次に、そのきれいに洗浄されたフィルムを、硫酸中、ニクロム酸塩溶液(硫酸15.77モル中、ニクロム酸塩2.8重量%)によりそれぞれ30秒及び5分間20°Cで処理し、そして次に、蒸留水によりきれいに洗浄した。次に、水/空気の接触角度を、オープン中において50°Cで3時間乾燥せしめた後、その処理されたフィルム上で測定した。測定された接触角度の値は、20°Cで $113.2 \pm 4.8^\circ$ 及び $122.9 \pm 1.8^\circ$ 及び70°Cで $118.2 \pm 3.8^\circ$ 及び $119.1 \pm 1.5^\circ$ であった。次に、その溶蝕されたフィルムを、アセトンにより1:1の比で希釈した後、その三官能価アジリジン化合物(Neoacryl CX-100)により室温で30~40秒間処理し、そして次に、蒸留水により1分、メタノールにより1分、アセトンにより1分及び最後に再び蒸留水により3分間洗浄し、その後そのフィルムを前記に従って乾燥せしめた。これらの変性された表面の接触角度を再び測定し、そして次の値を得た：20°Cで溶蝕されたフィルムの場合、 $105.3 \pm 1.8^\circ$ 及び $114.3 \pm 0.8^\circ$ 及び70°Cで溶蝕されたフィルムの場合、 $116.2 \pm 2.6^\circ$ 及び $118.5 \pm 1.1^\circ$ 。

### 例 19

ポリスチレン材料(PS)をまた、本発明に従って処理した。PSは強い酸化剤に対してひじょうに敏感であるので、所望

する基、たとえばそのポリマー表面上の-OH、-COOH又はC=Oは、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の存在下でUV-光下で60~90秒間、光酸化することによって得られた。次にその照射されたフィルムをアセトンにより1:1の比で希釈した後、その三官能価アジリジン化合物(Neoacryl CX-100)により室温で30~40秒間処理し、そして次に、蒸留水により1分、メタノールにより1分、アセトンにより1分及び最後に再び蒸留水により3分間洗浄し、その後そのフィルムを前記に従って乾燥せしめた。そのPS-フィルムの接触角度を、変性の前後で測定し、そして $75.8 \pm 2.2^\circ$ から $68.2 \pm 1.2^\circ$ への接触角度の低下を得た。

### 例 20

PP-フィルムを、プラズマ反応器(plasma-prep.100, Nanotech)中でプラズマ処理した。このフィルムサンプルをその反応器中に配置し、次にそれを1トルで排気した。次に酸素ガスを、20mL/分の流速で反応器を通して流した。

次にそのフィルムサンプルを、100Wプラズマに80°Cで1分間暴露した。

プラズマ溶蝕に従って、 $91^\circ$ と $67^\circ$ との間の接触角度を異なったフィルムサンプル上で測定し、すなわち広い広がりを、測定された接触角度値にわたって得た。次に、プラズマ溶蝕されたフィルムのいくつかを、さらに、アセトンにより1:1の比で希釈した後、三官能価アジリジン化合物(Neoacryl CX-100)により室温で30~40秒間処理し、そして次に、蒸留水により1分、メタノールにより1分、アセトンにより1分及び最後に再び蒸留水により3分間洗浄し、その後そのフィ

特表平3-503655 (7)

ルムを前記に従って乾燥せしめた。アラズマ溶蝕工程の後、 $85.5^{\circ}$  の平均接触角度を有する PP-フィルムの接触角度は、 $69.3 \pm 0.4^{\circ}$  であることが測定され、すなわちその接触角度はその表面処理により低められた。表面処理効果が永久的であるかどうかを調べるために、表面処理されたフィルムを空気中に数週間貯蔵し、そして次にその接触角度値を測定した。単にアラズマ溶蝕されたフィルムの接触角度は、元の値、すなわちほぼ  $80^{\circ}$  に戻ったが、しかしアラズマ溶蝕工程に続いてアジリジン化合物により処理されたフィルムは、約  $60^{\circ}$  の接触角度値を保持した。これは、本発明の表面処理が永久的な効果を付与し、そして-OH, -COOH 及び C=O- 基が他の方法により段階 1 のポリマー表面上に供給され得ることを再び確証する。

例 21

例 20 で使用されたのと類似する PP-フィルムを、コロナ処理により酸化した。フィルムのこのコロナ処理は、2 つの電極間に高い電圧を適用することによって生成されるイオン化された空気へのフィルムの暴露を包含した。2.5kW のコロナ力が使用された。

次に、このコロナ処理にゆだねられたフィルムサンプルの接触角度を測定し、そして平均  $83.1 \pm 1.2^{\circ}$  であることを見出した。この特別な場合に得られる接触角度値の広がりは存在しなかった。次に、コロナ処理されたフィルムのいくつかをさらに、アセトンにより 1 : 1 の比で希釈した後、その三官能価アジリジン化合物 (Neocryl CX-100) により段階 2 に従

って処理し、そして次に、蒸留水により 1 分、メタノールにより 1 分、アセトンにより 1 分及び最後に再び蒸留水により 3 分間洗浄し、その後そのフィルムを前記に従って乾燥せしめた。その処理された PP-フィルムの接触角度を測定し、そして  $64.1 \pm 0.4^{\circ}$  であることを見出した。すなわちその表面処理は、接触角度を低めた。その表面処理効果が永久的であるかどうかを調べるために、表面処理されたフィルムを空気中に数週間貯蔵し、そして次にその接触角度値を測定した。単にコロナ処理されたフィルムの接触角度は、元の値、すなわちほぼ  $80^{\circ}$  (コロナ処理の前の PP-フィルムの接触角度値) に戻ったが、しかしコロナ処理工程に続いてアジリジン化合物により処理されたフィルムは、約  $60^{\circ}$  の接触角度値を保持した。これは、本発明の表面処理が永久的な効果を付与し、そして-OH, -COOH 及び C=O- 基が他の方法によりポリマー表面上に供給され得ることを再び確証する。

例 22

アジリジン、イソシアネート及びカルボジイミド化合物の代わりに、PP-フィルムをまた、段階 2 においてエピクロロヒドリン、チラン、アゼチジノン (β-ラクタム) 及びオキセタン (4-メチルオキセタン-2-オノン) により処理した。段階 2 で使用された PP-フィルムを、例 2 に従って、二クロム酸塩溶液により室温で 30 秒間処理し、そして接触角度を測定した。クロム酸により処理された PP-フィルム上の接触角度は  $82 \sim 85^{\circ}$  の間であることが見出され、ところがこの接触角度は、化学処理に続いて  $72 \sim 75^{\circ}$  に低められた。得ら

れた効果は、三官能価アジリジン化合物 (CX-100) により得られた効果ほど明確でなかったが、それにもかかわらず、それらはかなり重要であった。効果が永久的であるか、いかがを確かめるために、調査を再び、それぞれ水及びアセトン中にその処理された材料を煮沸することによって行なった。接触角度値の変化は認められず、そしてこれは、その効果が永久的であったことを再び示した。

例 23

ポリアセタール (Delrin<sup>®</sup>) を、クロム酸溶液により例 2 に従って段階 1 において 30 秒間及び次にアジリジン化合物 (CX-100) により段階 2 において RT で 30 秒間処理した。この処理されたフィルムを、さらにメタノールにより 1 分間及びアセトンにより 1 分間、RT で処理し、その後そのフィルムを前記に従って乾燥せしめ、そして接触角度を測定した。約  $12 \sim 15^{\circ}$  の接触角度の低下が得られた。

例 24

開始剤として N, N'-ビス-アゾ(イソブチロニトリル) の存在下で  $0.09 : 0.07 : 0.03$  のモル比でのメチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアリーレート及びアクリル酸を  $60^{\circ}\text{C}$  で溶液重合することによって、アクリレートポリマーを製造した。このコポリマー-それ自体-OH- 及び-COOH- 基を含んだ。その製造されたアクリレートポリマーと、段階 2 に従って、RT で 30 秒間アジリジン化合物 (CX-100) とを直接反応せしめた。次のその処理されたフィルムを、RT でメタノールにより 1 分間及びアセトンにより 1 分間処理し、そして次に前記

のようにして乾燥せしめ、その後、接触角度を測定した。平均  $13.4^{\circ}$  の接触角度の低下が得られた。

補正書の翻訳文提出書  
(特許法第184条の7第1項)

平成2年10月 8日

特許序長官 値 森 敏 殿

1 特許出願の表示  
PCT/S-E89/00187  
2 発明の名称  
ポリマー表面上の親水性性質を改良するための方法  
3 特許出願人

住 所 スウェーデン国、エス-16355 スポーネガ、  
ボックス 101  
名 称 ベーベー ポリメル アクティエボラード

4 代理人  
住 所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号静光虎ノ門ビル  
丁105 電話 (504)0721  
氏 名 弁理士 (6579) 青木 朗  
(外 3 名)

5 指正書の提出年月日  
1989年8月18日(受理日)

環と反応する求核基を含む化合物、たとえばアルコール、水、アミン、カルボン酸及びヒドロキシカルボン酸により後処理することを特徴とする請求の範囲第3項記載の方法。

5. 前記第2段階において、カルボジイミドによりポリマー材料を処理することを特徴とする請求の範囲第1項記載の方法。

1 通

特表平3-503655 (8)

### 補正された請求の範囲

1. ポリオレフィン、ポリスチレン、フルオロアラスチック、ポリエステル、ポリアセタール及びポリアクリレートを含んで成るポリマー材料上のポリマー表面の表面エネルギー及び親水性を高めるための方法であつて、第1段階において、たとえばそれらのポリマー表面上に官能基、たとえばカルボキシル、ヒドロキシル及びカルボニル基を生成するために、酸化性酸溶液による溶蝕、コロナ処理、プラズマ処理及び火炎処理のような既知の方法の助けにより前記ポリマー材料を酸化処理工程にゆだね（ここで前記第1段階はまた、前記官能基がポリマー鎖中にすでに見出されるであろうように、ポリマーの製造の間、重合条件の選択を含む）、そして第2段階において、このようにして得られたポリマー表面と有機化合物（該有機化合物は、一又は多官能価アジリジン及びカルボジイミドから選択される）に液体接触せしめることを特徴とする方法。
2. 前記第1段階において酸化性酸溶液によりポリオレフィン材料を溶蝕することを特徴とする請求の範囲第1項記載の方法。
3. 前記第2段階において、いくつかのアジリジン環を含む複素環式化合物によりポリマー材料を処理することを特徴とする請求の範囲第1項記載の方法。
4. 多官能価アジリジン化合物により処理されたポリオレフィン材料を、アジリジン環を開環することによってその

国際調査報告

International Application No. PCT/SE89/00187

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (or general classification, Subclass, invention etc.)

Assigning or Revising Patent Classification (IPC) or at both National Classification and IPC

C 08 J 7/12

H. FIELD SEARCHED

Machine Document Search Result

Classification Section

Classification System

IPC 4 ; C 08 J; C 08 F

Documentation Searched other than Mainly Document Type  
to the extent that such Document are Indicated in the Field Search

SE, ND, DK, FF classes as above.

II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category I: Changes of Patentee, Name in the document, name of assignee(s), or the relevant passage. II: Reference to Claims No. 1

X Dialog Information Services, File 351,  
World Patent Index 81-89, Dialog accession  
no. 85-102044/17, Shinto Paint KK,  
"Coating of polyolefin resin mouldings by  
plasma-treating, applying compaq contg.  
free isocyanate-contg. odds and exposing  
to emine vapour", JP 60047035, A, 850316,  
5517 (Basic)

---

X Dialog Information Services, File 351,  
World Patent Index 81-89, Dialog accession  
no. 82-87245E/14, Daishinpo Ink Chem KK,  
"Organic liq. diffusion resistant poly-  
olefin containers obtid. by activating  
container surface coating with opd. contg.  
isocyanate gpe. and then with photocur-  
able compaq. and curing with light",  
JP 57034950, A, 820225, 8214 (Basic)

---

---

1,6-5

1,6-7

\* Related conception of some documents

\*\* document relating the general state of the art, is not  
considered to be relevant to the application

\*\*\* document relating to a similar subject matter in other field

\*\*\*\* document relating to a similar subject matter in other field

\*\*\*\*\* document relating to a similar subject matter in other field

\*\*\*\*\* document relating to an old application, very, publication or other reason

\*\*\*\*\* document relating to an international patent application but  
not filed in the priority state concerned

\* later document published, that the corresponding filing date  
or priority date does not fall outside the period of time  
for which the search was performed or before the priority date

\*\* document relating to a similar subject matter to be considered  
as prior art, but the filing date or priority date is not  
earlier than the date of filing of the application

\*\*\* document relating to a similar subject matter  
but considered to be relevant as prior art, even though the  
filing date or priority date is not earlier than the date of  
filing of the application

\*\*\*\* document relating to the same subject matter

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

1989-06-13

Date of Filing of this International Search Report

1989-06-13

International Search Authority

Bureau of Patent Office

M. F. Cikinov, K. M. Ljung  
Agent of Patent Office  
Swedish Patent Office

PCT/SE89/00187 Search Report Application 1989

International Application No. PCT/SE89/00187

B. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE PRIOR ART (CONTINUED FROM THE PREVIOUS SHEET)		Relevant to Claim no.
Category	Document or Description, with indication, where applicable, of the relevant passages	
A	Chemical Abstracts, Vol 107 (1987), abstract No 602014, Eur Pat Appl EP 206 669	1,3
	--	
A	Chemical Abstracts, Vol 103 (1985), abstract No 34909a, US 4 490 303	1,3
	--	
A	Chemical Abstracts, Vol 84 (1976), abstract No 5887p, Fr Demande 2 246 609	1
	--	
	-----	

Form PCT/GR/020 (Rev. 15 March 1988)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**